

Family list**4 family members for: JP10330743**

Derived from 3 applications

- 1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MADE THEREFROM**
Inventor: TANAKA TAIZO **Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO
EC: C09K11/06; H01L51/00M6 **IPC:** H05B33/14; C09K11/06; H01L51/30 (+9)
Publication info: JP2930056B2 B2 - 1999-08-03
JP10330743 A - 1998-12-15
- 2 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MADE THEREFROM**
Inventor: TANAKA TAIZO (JP) **Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO (JP)
EC: C09K11/06; H01L51/00M6 **IPC:** H05B33/14; C09K11/06; H01L51/30 (+8)
Publication info: KR100269495B B1 - 2000-11-01
- 3 Material for organic electroluminescent device and organic electroluminescent device fabricated using said material**
Inventor: TANAKA TAIZOU (JP) **Applicant:** NIPPON ELECTRIC CO (JP)
EC: C09K11/06; H01L51/00M6 **IPC:** H05B33/14; C09K11/06; H01L51/30 (+8)
Publication info: US6068940 A - 2000-05-30

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MADE THEREFROM

Patent number: JP10330743

Publication date: 1998-12-15

Inventor: TANAKA TAIZO

Applicant: NIPPON ELECTRIC CO

Classification:


- international: H05B33/14; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50;
H05B33/12; H05B33/14; C09K11/06; H01L51/05;
H01L51/50; H05B33/12; (IPC1-7): C09K11/06;
H05B33/14

- european: C09K11/06; H01L51/00M6

Application number: JP19970141698 19970530

Priority number(s): JP19970141698 19970530

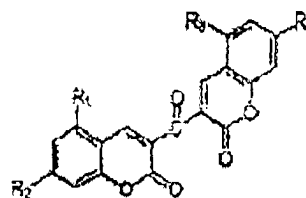
Also published as:

 US6068940 (A)

Report a data error he

Abstract of JP10330743

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material which can give an organic electroluminescent element which can realize full color and can emit orange to red long-wavelength light in high luminance at high efficiency by using a specified coumarin derivative. **SOLUTION:** This material comprises a coumarin compound of the formula (wherein R1 to R4 are each H, a halogen-(substituted)alkyl, a (substituted)alkoxyl, a (substituted)thioalkyl, a (substituted)aryloxy, a (substituted)arythio or a (substituted)carbocyclic aromatic ring group). It is desirable that the luminous layer of an organic electroluminescent (EL) element composed of an organic function layer containing at least one luminous layer between a pair of electrodes is a layer containing the material of the formula. It is also desirable that the luminous layer is a layer containing a green-emitting material having an EL spectrum at 500-550 nm and a material of the formula. Because the material of the material has an absorption maximum at near 500 nm, it functions as a dopant.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330743

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int. Cl. ⁶

C09K 11/06

H05B 33/14

識別記号

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願平9-141698

(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 田中 泰三

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

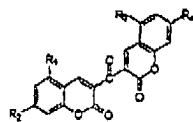
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料ならびにそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL装置のフルカラー化に必要な高輝度、高発光効率の赤色発光材料を提供する。

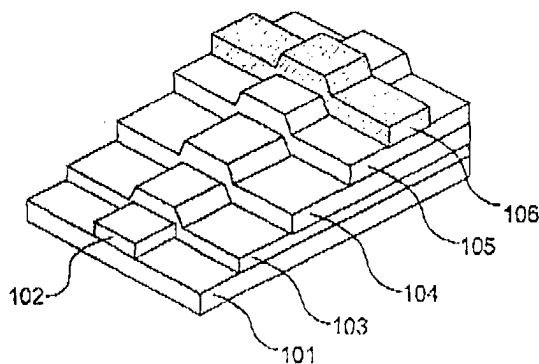
【解決手段】 一般式(1)で示されるクマリン誘導体を有機EL素子材料として使用する。

【化1】



(1)

(式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、炭素環式芳香族環基、もしくは複素環式芳香族環基を表す。)



(2)

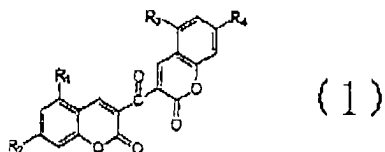
特開平10-330743

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるクマリン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス材料。

【化1】



【式中のR₁～R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のチオアルキル基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換の炭素環式芳香族環基、置換または未置換の複素環式芳香族環基を表す。】

【請求項2】 一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機機能層を構成する材料が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料を含有する層であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 発光層が500nm～550nmにELスペクトルをもつ緑色発光材料および一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料を含有する層であることを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 発光層がキノリン系金属錯体および一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料を含有する層であることを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料をキノリン系金属錯体に対して、0.001重量%～50重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子材料ならびにそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくはフルカラー表示に用いられる有機エレクトロルミネッセンス材料およびそれを用いた有機EL素子に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が蛍光能を有する発光層内で再結合し、励起状態から失活する際に光を放射する現象を利用するものである。これらの研究は有機化合物の高い蛍光量子収率と、多種多様に設計可能な分子構造に着目したところに端を発したものであったが、その発光輝度、発光効率も低く、実用レベルとは言えなかった。しかし、その後、タング(Tang)とバンズリケ(Vanslyke)らは発光層のみの構成から、正孔を輸送する能力に優れた材料(以下正孔輸送層という)とを組み合わせた積層構造をとることにより、格段にその性能が向上することを報告した(アプライド・フィジックス・レター(Applied Physics Letter)、51巻、913ページ、1987年)。これを機に研究は正孔を注入するためのみの役割をもった層(正孔注入層)、電子を輸送するための役割をもった層(電子輸送層)など完全に機能分離するという手法を基本としたものに集中され、各有機材料の高性能化も相まって表示装置としての実用化が近くなってきている(以下、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層を総じて有機機能層という。)

【0003】最近では、緑色発光系としては正孔注入層にスターバースト系アミンを用いることにより輝度10万cd/m²以上、発光効率10lm/W以上(月刊ディスプレイ、1995年9月号)、連続駆動時における輝度の半減寿命1万時間以上が報告されている。また、青色発光を呈する有機エレクトロルミネッセンス素子としては、ジスチリルアリーレン誘導体を発光材料に用いて輝度2万cd/m²以上、発光効率5lm/W、半減寿命5千時間以上が報告されている(日本化学会第70春季年会特別講演)。一方、赤色発光を呈する材料に関する研究は、もともと有機化合物が無機半導体材料よりも広いバンドギャップをもつという特徴を有するため、分子設計が容易でないこと、また、合成された物質の成膜性が困難であったり、高純度化のための精製収率が悪いなどの問題が発生するという理由などで実用レベルまでには至っていない。このような背景の中で、赤色発光ないし多色化を図る方法として、特開平3-152897に開示されたような試みがなされている。これは、有機EL素子の前面に色変換層と呼ばれるフィルターを挿入するものであり、このフィルターが有機EL素子からの発光波長に吸収をもつと同時に蛍光を発するような特性をもつものである。したがって、EL素子からの発光がフィルターを透過する際に、その一部が色変換され、赤色ないし多色発光として取り出されることになる。しかし、この方法ではEL発光をフィルターで色変換するための量子収率に限界があるために、十分な発光効率が得られないことや、フィルター使用によるコスト高を免れることができないなどの問題があった。一方、赤色発光を示すEL材料を開示した例として(1)特開平7-

(3)

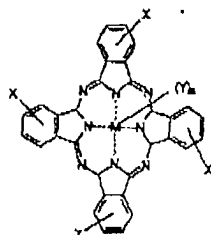
特開平10-330743

3

288184に示されるようなフタロシアニン系化合物、

【0004】

【化2】

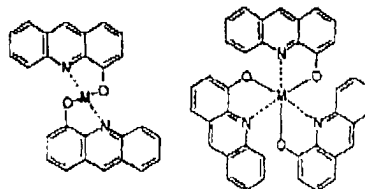


【式中、Xは水素、Mはマグネシウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムよりなる群から選択される。(Y)はBがOまたは1であり、Bが1である場合に、Yは塩素およびフッ素よりなる群から選択される。】

(2) 特開平7-166159に示される4-ヒドロキシアクリジン化合物、

【0005】

【化3】

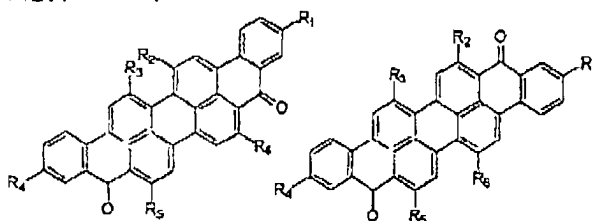


【式中、Mは周期律表の2族、3族の金属】

(3) 特開平7-90259に示されるようなピオラント類化合物、

【0006】

【化4】



【R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆は独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基を示す。】などを挙げることができる。これらの材料を用いた赤色発光素子の構造を図2をもとに説明する。透明絶縁支持基板(201)上に陽極として透明導電性薄膜(202)を積層する。さらに、その上部に正孔輸送層(203)、上記赤色発光層(204)、電子輸送層(205)を積層し、最後に上部陰極層(206)を成膜する。赤色発光層(204)は正孔および電子の注入、輸送能力が低いいため、正孔輸送層および電子輸送層で挟持することにより高効率化を図ることができる。しかし、上記赤色発光材料は蛍光の量子収率が低く、素子内部に流れる電流量を増加させても約1000cd/m²程度の輝度でしか発光できず、実用性には欠けるものである。

【0007】フルカラー表示のための青色ないし白色発光のための技術としてクマリン誘導体を用いた例として、(4) 特開平8-157815、(5) 特開平7-126330、(6) 特開平7-188340に示されるようなクマリン誘導体と特定構造を有する化合物との混合材料、

【0008】

【化5】

【式中R₁～R₆は独立に水素、フッ素、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルカノイルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルカノイル基またはトリフルオロメチル基から選択され、Xは、OまたはNY(Yは水素、アルキル基またはアリール基を示す)を示し、nは0、1または2を示し、R₇は水素またはメチル基を示す。】を挙げることができる。これらの有機材料を発光層として用いた場合、安定な青色発光が得られ、さらに発光層に対して、緑色系、赤色系のドーパント材料を混入することで白色発光が可能となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術において、第一の問題点は、上記クマリン誘導体が青色発光を呈し、さらに多色化、赤色化を図る場合には、別の赤色材料を必要とすることである。この場合、前述(1) 特開平7-288184、(3) 特開平7-90259、(2) 特開平7-166159などに記載の赤色発光材料や(4) 特開平8-157815に記載された下記の構造材料を使用することになる。

【0010】

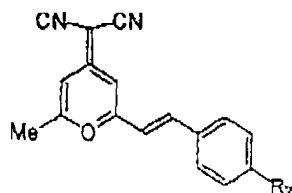
(4)

特開平10-330743

5

6

【化6】



【0011】しかし、いずれの赤色発光材料を用いても、十分な輝度が得られず、多色化を試みた場合、色バランス低下の要因となる。

【0012】第二の問題点は、成膜性の問題が挙げられる。上記クマリン誘導体は分子量50万程度の高分子であるため、通常の成膜法である抵抗加熱型の真空蒸着が行えず、トルエン、アセトンなどの有機溶剤に溶解してスピンコーティング法をとらざるをえない。回転数6000rpm程度でコーティングした場合、薄膜の均一性が真空蒸着法と比較して数%から数十%劣るだけでなく、膜中に数ミクロン単位での欠陥が発生するおそれがあり、ひいては有機EL素子の寿命をも短命化する要因ともなる。

【0013】本発明は以上述べたような従来構造のクマリン誘導体を用いた多色化の技術問題点を克服するばかりでなく、直接高輝度、高効率な橙色から赤色発光を呈することが可能なクマリン誘導体を提供し、有機EL素子でフルカラー化を実現することを目的とする。

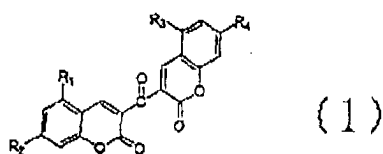
【0014】

【課題を解決するための手段】前述の課題解決のために本発明が提供する手段は、下記のようなものである。

【0015】1 下記一般式(1)で示されるクマリン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス材料。

【0016】

【化7】



(1)

【式中のR₁～R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲ

ン原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のチオアルキル基、置換または未置換のアリールオキシ基、置換または未置換のアリールチオ基、置換または未置換の炭素環式芳香族環基、置換または未置換の複素環式芳香族環基を表す。]

【0017】2 一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機機能層を構成する材料が上記1記載の有機エレクトロルミネッセンス材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0018】3 一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む有機機能層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料を含有する層であることを特徴とする上記2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0019】4 発光層が500nm～550nmにE_Lスペクトルをもつ緑色発光材料および一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料を含有する層であることを特徴とする上記3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0020】5 発光層がキノリン系金属錯体および一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料を含有する層であることを特徴とする上記3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】6 一般式(1)で示される有機エレクトロルミネッセンス材料をキノリン系金属錯体に対して、0.001重量%～50重量%の範囲で含有することを特徴とする上記5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる、クマリン誘導体の具体例として、表1の化合物を挙げることができる。

【0023】

【表1】

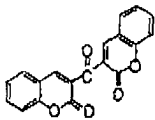
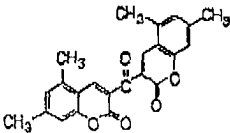
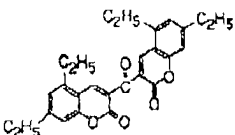
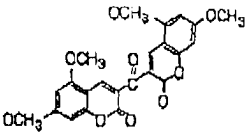
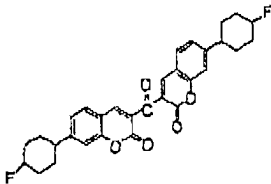
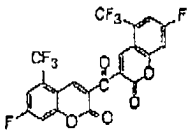
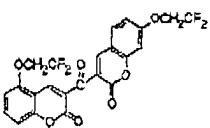
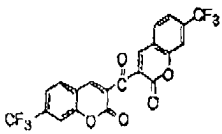
(5)

特開平10-330743

7

8

表 1

化合物番号	構造式
No.1	
No.2	
No.3	
No.4	
No.5	
No.6	
No.7	
No.8	

{0024}

【表2】

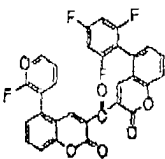
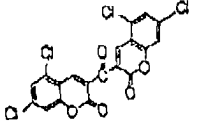
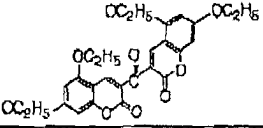
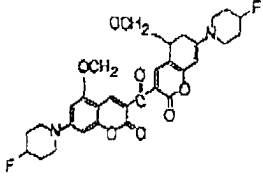
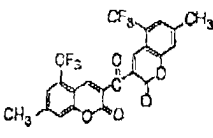
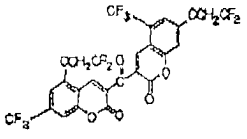
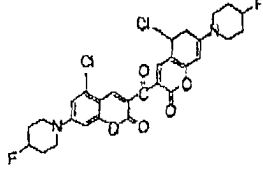
(6)

特開平10-330743

9

10

表1のつづき

化合物番号	構造式
No.9	
No.10	
No.11	
No.12	
No.13	
No.14	
No.15	

【0025】本発明で使用する有機材料を用いた有機EL素子の第一の特徴は、薄膜状態で、蛍光の量子収率が従来の赤色材料と比較して高いために、高輝度・高効率な赤色発光が得られる点である。さらに、本発明の第二の特徴は、有機材料を用いることで、有機EL素子の長寿命化が容易に図られる点にある。

【0026】有機EL素子の駆動による輝度劣化、発光効率低下などの現象に対し、有機層/有機層界面での密着性低下や有機層の膜均一性の欠如による局所的な電界集中がその要因として大きく影響していると考えられている。本発明の有機材料において、30cm×30cmのガラス基板上に真空蒸着法を用いて成膜した場合、お

よそばらつき3%の範囲内で面内の均一性が保たれること、また、AFM（原子間力顕微鏡）観察においても異物などの欠陥は発生しておらず、電界の集中による劣化は観測されない。

【0027】本発明の第三の特徴として、有機材料がドーピング材としても作用する点が挙げられる。この現象について図3を用いて詳細に説明する。有機EL素子に電界を印加すると、素子内部にキャリア、すなわち、電子307と正孔306が注入される。この両キャリアは有機層内を移動し、発光層内の発光材料（ホスト材料）308中で再結合する。さらに再結合した領域近傍にドーパント材309が存在し、かつ、発光材料のもつ励起

(7)

特開平10-330743

11

エネルギーにドーパント材料の吸収スペクトルが重なりをもつ場合、エネルギー移動が起こり310、色変換が可能となる。

【0028】この効果を従来の赤色発光材料で試みると、蛍光の量子収率が低いために、完全な色変換が困難であり、発光層（ホスト）からの発光が若干含まれ、色純度が劣悪化し、十分なものとは言えないものとなる。一方、本発明で使用するクマリン誘導体は蛍光の量子収率が高く、500nm付近に吸収極大をもつために、ドーピング材としても好適である。このことは、換言すれば安定な緑色発光をもつ発光層（ホスト）の存在下、容易に赤色発光への変換ができることを示している。

【0029】本発明の赤色発光材料を用いた有機EL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には一対の電極（陽極と陰極）間に、発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて正孔輸送層や電子輸送層を介在させればよい。具体的には、（1）陽極／発光層／陰極、

（2）陽極／正孔輸送層／発光層／陰極、（3）陽極／正孔輸送層／電子輸送層／陰極、（4）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／発光層／陰極、（5）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、

（6）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極などの構成を挙げることができる。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【0030】次に、本発明の実施の形態について上記（3）の構成を基に、図1を用いながら詳細に説明する。まず、支持基板101上に形成される陽極102としては仕事関数の大きな（4.1eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料としては、ITO、 SnO_2 、 ZnO などの強誘電透明材料が挙げられる。陽極102は、これらの電極材料を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させて作製することができる。この電極より発光を取り出す場合、透過率を50%よりも大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。さらにその膜厚は、通常10nmないし1 μm 、好ましくは、10nm～200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、陽極102または陰極のいずれか一方が透明あるいは半透明であることが、ELからの発光取り出し効率を上げる意味で好都合である。

【0031】次に、形成される正孔注入層103としては、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔を注入し得る化合物であり、かつ陽極との密着性のよい化合物が選択される。具体的には、陽極102の

12

イオン化ポテンシャルと正孔輸送層104のイオン化ポテンシャルとの中間の値（約4.9eV～6.0eV）を取り、かつ陽極102との付着力が基盤目テープ法（JIS Z1522）において室温条件下でテープにより剥がれない程度（1300gf/24mm）の値をとる必要がある。材料の具体例としては、フタロシアニン誘導体、トリアミン誘導体、パラ（9-アントリル）-N,N-ジ-パラトリルアニリン（特開平3-111485号公報などに記載のもの）、テトラメチル-ビス（4-ジ-パラトリルアミノフェニル）-p-キシレン（特開平3-269084号公報などに記載のもの）などが挙げられる。

【0032】一方、正孔輸送層104に用いられる化合物としては、正孔を適切に発光層105へ伝達し得る材料であって、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の以上の正孔移動度をもつものが好適である。このような材料について前記性能を有するものであれば特に制限はなく、電子写真用材料で従来正孔伝達材料として慣用的に使用されているもの、もしくはEL材料の正孔輸送材料として公知のものの中から選択される。具体的には、トリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号などに記載のもの）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特開昭45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの）、ピラゾロン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-2757

(8)

特開平10-330743

13

14

7号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報明細書、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載のもの)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)、ポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-29695号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0033】本発明の一般式(1)で表される発光材料であるクマリン誘導体の合成方法は、目的とするクマリン誘導体に相当するサリチルアルデヒド誘導体とピベリジンとを反応させる方法、サリチルアルデヒド誘導体を常法によりニトロ化、還元した後、特定の置換基を導入する方法(例えば、西ら、染料と薬品、13巻、81ページ、1968年)などがあるがこれらに限定されるものではない。また、これらの反応において溶媒を使用することが好ましく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、クロロフォルム、四塩化炭素、N,N'-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルセトアミド、N,N'-ジメチルスルホキシド、石油エーテル、リグロイン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンあるいはジオキサンなどが挙げられる。さらに、発光層105は正孔輸送層104から注入された正孔および陰極106から注入された電子が再結合する場であるので、これらのキャリアが可能な限り再結合するために、構造上にキャリアトラップとなるような不純物を含有してはならない。これ

を避けるために上記方法にて合成した粗生成物を、再結晶やトレインサブレーション法を用いて純度99%以上まで高める必要があるが、材料の融点よりも昇華点が高い場合は再結晶法を用いた方が好都合である。

【0034】陰極106としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質として用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-インジウム合金、サマリウムなどのランタノイド系物質、アルミニウム-リチウム合金などが挙げられる。この陰極106は、これらの電極材料を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/mm 以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1 μm 、好ましくは、50~200nmの範囲で選ばれる。さらに、この陰極106の上部に封止層や保護層など大気中の水分、酸素を遮断する役目を果たす機能層があってもよい。

【0035】次に発光層の形成方法について説明する。薄膜を形成する手段にはさまざまな方法を用いることが可能であるが、均一で緻密な薄膜構造を得るため、気相からの沈着により薄膜を形成する方法、すなわち蒸着法を用いることが好ましい。

【0036】図4は蒸着法を用いた有機層形成の成膜装置の一例である。この成膜製造装置は基板402を保持する基板ホルダー401と、蒸着源404およびシャッター403と、水晶振動子405とがベルジャー406内に設置されてある。さらに、この蒸着源404は成膜コントローラ407によって電流制御可能な電源408に連結しており、この機構によって所望の蒸着速度、蒸着膜厚を再現性よく得ることができる。実際の成膜にあったては、ベルジャー406内の圧力を 10^{-1}Pa 以下になるまで減圧し、蒸着源404を用いて化合物の蒸気圧が十分に高まるまで加熱する。意図する蒸着速度に達したところで蒸着源404上にあるシャッター403を開き、蒸着し、目的の膜厚に達した時点で、シャッター403を閉じて作製を終了する。なお、これら一連の作業は有機膜形成の一般的方法であり、発光層のみに適用されるものではなく、正孔輸送層、陰極、正孔注入層、電子輸送層などにも利用できる。

【0037】本発明の実施の第一の形態は発光層単層で成膜するものである。蒸着源404にモリブデン、高純度グラファイト、BNなどの材料で加工されたるつばに材料を1mg以上10g以下を計り取り、上記の方法により成膜する。ここで蒸着速度は蒸着構造を緻密化するために、0.05~1.5nm/sec程度、膜厚は100nm以下が最適である。

【0038】第二の形態として本発明の発光材料を正孔輸送層、正孔注入層として使用することが挙げられる。

(9)

特開平10-330743

15

このときの成膜方法、膜厚、成膜速度について上記内容と同様の手法で可能であるが、発光層材料は青色〜赤色までの広い範囲で選択される。

【0039】具体的には、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報などに記載のもの）、8-ヒドロキシキノリンなどの金属錯体（特開昭59-194393号公報、米国特許第5,151,629号明細書、米国特許第5,141,671号明細書などに記載のもの）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報などに記載のもの）、ペリノン誘導体（特開平2028976号公報などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報などに記載のもの）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報などに記載のもの）、ペリレン誘導体（特開平2-289890号公報などに記載のもの）、希土類錯体（特開平1-25684号公報などに記載のもの）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-256584号公報などに記載のもの）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報などに記載のもの）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報などに記載のもの）、ピロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報などに記載のもの）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報などに記載のもの）などを挙げることができる。

【0040】本発明の実施の第三の形態として、本発明の赤色発光材料を他の発光材料との混合膜として用いる素子がある。このとき選択される他の発光材料としては、上記発光材料をそのまま用いることができるが、本発明の材料がもつ吸収スペクトルの波長域に発光をもつ材料であることが好ましい。具体的には、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体などの500nm付近に発光をもつ材料が最適である。また、混合比についてはドーピング材料の発光ホスト材料に対する重量割合は0.001

16

%〜50%程度が素子の性能を引き出すために最適である。これを超える濃度の場合、ドーピング材料がキャリアの輸送の阻害材として作用するため効率を低下させ、この範囲未満の濃度の場合、エネルギー移動が十分に行えず、これもまた効率を劣悪化せしめる。成膜方法については、上記手法において、2個の蒸着源404から同時に別々に蒸着することが最適であり、本発明で用いる材料の濃度が、その他の発光材料に対して、0.1mol%〜10mol%程度が再結合のバランスをとる意味で最も好ましい。次に、本発明を合成例、実施例に基づいて説明する。

【0041】

【実施例】

合成例：化合物No. 4の合成

50mlのDMFを、氷浴を用いて20〜30℃に保ち、液を攪拌しながら、POCl₃（25g）を滴下した。その後、混合物を室温で15分間攪拌した。そこに、4,6-ジメトキシサリチルアルデヒド（20g）を最少量のDMFに溶解させた液を20〜30℃に液温を保ちつつ攪拌しながら徐々に滴下した。その後混合物を室温で30分攪拌した。この手順によって合成したサリチルアルデヒド誘導体3gを計り取り、これを1molのジメチル-1,3-アセトンジカルボキシレートと20mlの温めたアルコールとアセトニトリルの等量混合物に溶解させた。さらに、ピペリジンと2〜4ml加えた後加熱し、スチームバス上で2時間還流させ、反応終了後放冷し合成物質を得た。合成した粗生成物はアセトニトリル-ピリジン混合物を用いて4回再結晶を行った。また、精製された化合物の元素分析をした結果（表2）、目的の化合物が生成されていることが確認できた。

【0042】

【表3】

表2

	分析結果	理論値
C	4.16	4.11
H	63.28	63.30
N	—	—

【0043】実施例1

ITO付き白板ガラス（HOYA社製）を純水とイソプロピルアルコールで、それぞれ超音波洗浄機で約40分間洗浄した後、沸騰させたイソプロピルアルコール上で乾燥させた。さらにUVオゾン洗浄装置でこの基板を10分間洗浄し、真空蒸着装置の基板ホルダーに取り付けた。また、高純度グラファイト製のるつぼに発光材料である前記化合物No. 4を1g入れ、これを通電用端子

に取り付けた後、真空槽内を 2×10^{-4} Paまで排気した。そして、発光材料が入ったるつぼに通電し、0.2〜0.3 nm/secの蒸着速度で60 nmの膜厚にあるまで蒸着した。次に真空槽を大気圧に戻し、支持基板/ITO/No. 4層の上部にステンレス製蒸着マスクを取り付けた。そして、BN製ポートにアルミニウムを3g入れ、通電用端子に取り付けた。同様に、タングステン製のフィラメントにLiを1g入れ、別の通電用端

(10)

特開平10-330743

17

18

子に取り付けた。真空槽を 1×10^{-4} Paまで排気した後、アルミニウムの蒸着速度が 0.2 nm/sec となるように通電し、同時にリチウムの蒸着速度が 0.02 nm/sec となるよう別の蒸着電源を用いて通電した。両材料の蒸着速度が安定してきたところでシャッターを開放し、混合膜の膜厚が 20 nm となったところでリチウムの蒸着電源を止め、アルミニウム膜を 170 nm の膜厚になるまで成膜した。真空槽を大気圧に戻し支持基板/ITO/No. 4/AlLi/AlよりなるEL素子を作製した。この素子のITOを正極、アルミニウム電極を負極とし、 8 V 印加すると、電流が 10 mA/cm^2 流れ、輝度 300 cd/m^2 の赤色発光を得た。このときの発光効率は 1.1 ルーメン/ワット (1 lm/W)であった。この素子を大気中で 5000 時間保存し、非発光部面積の観測を行った結果、発光面積に対する非発光部面積の割合は約 9% であった。

【0044】実施例2

発光層として前記化合物No. 4の代わりに前記化合物No. 5を使用する以外は実施例1と同様な方法により支持基板/ITO/No. 5/AlLi/AlからなるEL素子を作成した。この素子をITOを正極、アルミニウム電極を負極とし、 10 V の電圧を印加すると、 10 mA/cm^2 の電流密度が素子に流れ、輝度 150 cd/m^2 の赤色発光を得た。この素子を大気中で 5000 時間保存し、非発光部面積の測定を行った結果、発光面積に対する非発光部面積の割合は約 5% であった。

【0045】実施例3

発光層として前記化合物No. 4の代わりに前記化合物No. 11を使用する以外は実施例1と同様な方法により支持基板/ITO/No. 11/AlLi/AlからなるEL素子を作成した。この素子をITOを正極、アルミニウム電極を負極とし、 7 V の電圧を印加すると、 12 mA/cm^2 の電流密度が素子に流れ、輝度 450 cd/m^2 の赤色発光を得た。この素子を大気中で 5000 時間保存し、非発光部面積の測定を行った結果、発光面積に対する非発光部面積の割合は約 12% であった。

【0046】実施例4

発光層として前記化合物No. 4の代わりに前記化合物No. 14を使用する以外は実施例1と同様な方法により支持基板/ITO/No. 14/AlLi/AlからなるEL素子を作成した。この素子をITOを正極、アルミニウム電極を負極とし、 15 V の電圧を印加すると、 10 mA/cm^2 の電流密度が素子に流れ、輝度 100 cd/m^2 の赤色発光を得た。この素子を大気中で 5000 時間保存し、非発光部面積の測定を行った結果、発光面積に対する非発光部面積の割合は約 7% であった。

【0047】実施例5

発光層として前記化合物No. 4の代わりに前記化合物

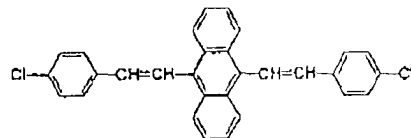
No. 9を使用する以外は実施例1と同様な方法により支持基板/ITO/No. 9/AlLi/AlからなるEL素子を作成した。この素子をITOを正極、アルミニウム電極を負極とし、 10 V の電圧を印加すると、 25 mA/cm^2 の電流密度が素子に流れ、輝度 800 cd/m^2 の赤色発光を得た。この素子を大気中で 5000 時間保存し、非発光部面積の測定を行った結果、発光面積に対する非発光部面積の割合は約 16% であった。

【0048】実施例6

実施例1と同様にして用意したITO付き白板ガラスを蒸着機に装着した後、高純度グラファイト製のるつばに発光層として合成例で記述した化合物No. 4を 1 g 入れ、別のるつばに電子輸送材料として下記のビススチリルアントラセン誘導体(BSA)を 1 g 入れた。真空槽を 10^{-4} Paまで排気した後、No. 4が入ったるつばに通電し、 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で 50 nm の膜厚になるまで成膜した。続いてBSAが入ったるつばに通電し、蒸着速度 $0.2 \sim 0.4 \text{ nm}$ で膜厚 50 nm になるまで成膜した。次に真空槽を大気圧に戻し、支持基板/ITO/No. 4層/BSA層の構造の素子に実施例1の方法と同様な手法によって、陰極を形成した。EL素子を蒸着機から取り出した後、実施例と同様に通電を行った結果、電圧を 6 V 印加したとき、 10 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度 1000 cd/m^2 の黄色発光を得た。

【0049】

【化8】



【0050】実施例7

実施例1と同様に支持基板を洗浄後、装着装置に装着し、高純度グラファイト製のるつばに正孔輸送層として下記のトリフェニルジアミン誘導体を 1 g 入れ、別のるつばに発光ホスト材料として、BSAを 1 g 入れた。さらに別のるつばに発光ドーパント材として合成例で作製した赤色発光材料(化合物No. 4)を 1 g 入れ、それぞれ別の通電用端子に取り付けた。真空槽内を 1×10^{-4} Paまで排気した後、トリフェニルジアミン誘導体が入ったるつばに通電し、 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ の蒸着速度で膜厚 50 nm になるまで成膜した。次に、BSAおよび化合物No. 4が入ったるつばにそれぞれ通電し、BSAが $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ 、そして化合物No. 4が $0.01 \sim 0.02 \text{ nm/sec}$ になるように電流を制御し、両者が安定となったところで同時に蒸着を開始した。BSAの膜厚が 20 nm 成膜された段階で、化合物No. 4の通電を止めて、BSAのみの膜を引き続き 30 nm 成膜した。こうして作製された支

(11)

特開平 10-330743

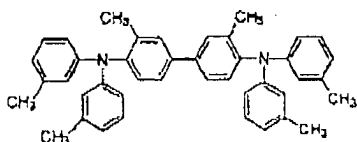
19

20

持基板／ITO／トリフェニルジアミン誘導体／BSA
+化合物No. 4／BSAの構造を有する素子にさらに
実施例 1 と同様な方法により、陰極を形成した。そし
て、実施例 1 と同様に通電試験を行った結果、印加電圧
5 V のときに、電流密度 10 mA/cm^2 に相当する電
流が流れ、 800 cd/m^2 の赤色発光が得られた（図
5）。この素子を窒素中で 5 mA/cm^2 の電流密度で
駆動試験を行い、輝度の半減時間を測定すると約 100
0 時間であった。

【0051】

【化9】



10 【0053】

【表4】

表3

	化合物No. 4の濃度 (重量%)	5 V印加時の 電流密度(mA/cm^2)	輝度 (cd/m^2)	半減時間 (時間)
実施例8	0.001	10	1000	2000
実施例9	0.01	10	1200	2200
実施例10	0.1	10	1150	2000
実施例11	1.0	9	980	1800
実施例12	4.0	8	780	1700

【0054】比較例

ドーパント材料の発光ホスト材料に対する重量比を60
%に設定した以外は実施例4～8と同様な手法にて作製
したEL素子に通電試験を行った結果、電圧5 V印加時
において電流密度 2 mA/cm^2 に相当する電流が流
れ、輝度 10 cd/m^2 に赤色発光が観測された。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の発光材料
を用いることによる第一の効果は有機EL素子のフルカ
ラ化実現のために必要不可欠な橙色から赤色の長波長
発光を高輝度かつ高効率に発することが可能となること
である。その理由は、本発明で用いる発光材料が緑色領
域（480～550 nm）に吸収をもち、かつ、橙色から
赤色までの範囲に高い量子収率をもって蛍光を示すた
めである。第二の効果は、本発明での材料を用いること
でEL素子の超寿命化を計れる点である。その理由は、
本発明の材料がドーピング材として極く僅かに存在する
ことにより橙色から赤色までの色変換が可能であり、こ
の僅かな存在はEL素子内部を移動するキャリアの阻害

となり得ないので、従来の緑色発光と同等の寿命をもつ
ことが可能になるからである。以上の理由から、本発明
の材料を用いたEL素子は、各種フルカラー表示装置の
発光素子として、有効な利用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例を示す斜視図であ
る。

【図2】従来の赤色発光EL素子の構造を示した斜視図
である。

【図3】色変換の原理を示すEL素子の模式的断面図で
ある。

【図4】本発明の素子の製造装置の構成の一例を示す模
式図である。

【図5】本発明のEL素子から放射された発光スペクト
ルの一例を示す図である。

【符号の説明】

- 101 支持基板
- 102 透明電極
- 103 正孔注入層

(12)

特開平 10-330743

21

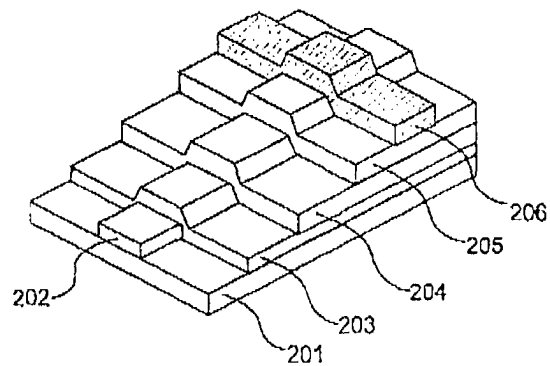
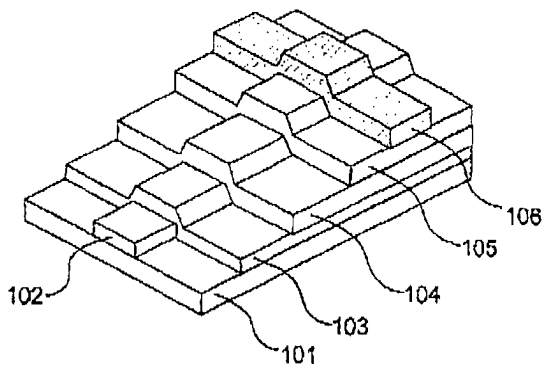
22

104 正孔輸送層
 105 発光層
 106 陰極
 201 支持基板
 202 透明電極
 203 正孔輸送層
 204 赤色発光層
 205 電子輸送層
 206 上部陰極
 301 支持基板
 302 透明電極
 303 正孔輸送層
 304 発光層
 305 上部陰極
 306 正孔

307 電子
 308 発光ホストからの発光
 309 ドーパント材料
 310 ドーパントからの発光
 401 基板ホルダー
 402 基板
 403 シャッター
 404 蒸着源
 405 水晶振動子
 10 406 ベルジャー
 407 成膜コントローラ
 408 電源
 409 リーク弁
 410 排気系

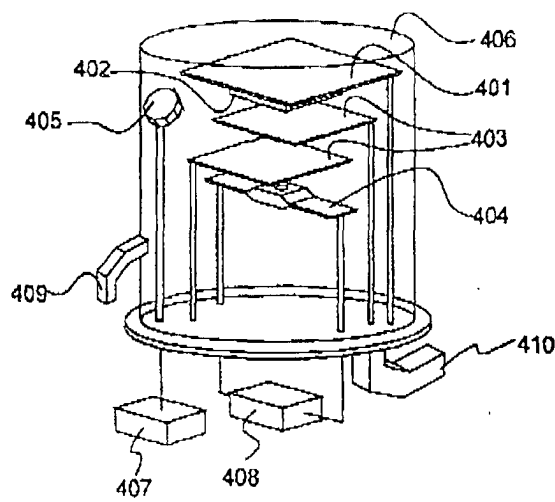
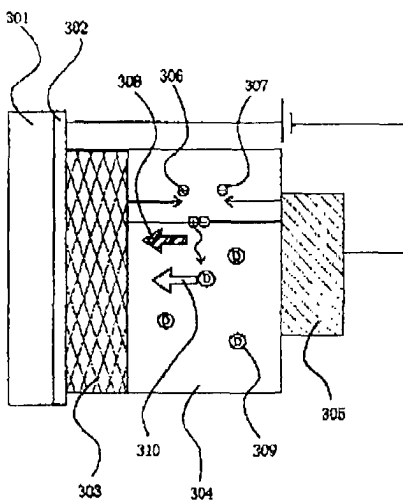
【図1】

【図2】



【図3】

【図4】



(13)

特開平10-330743

【図5】

